

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-001220
(43)Date of publication of application : 05. 01. 1989

(51)Int. Cl. H01G 9/00
G02F 1/17
H01M 4/02
H01M 4/04

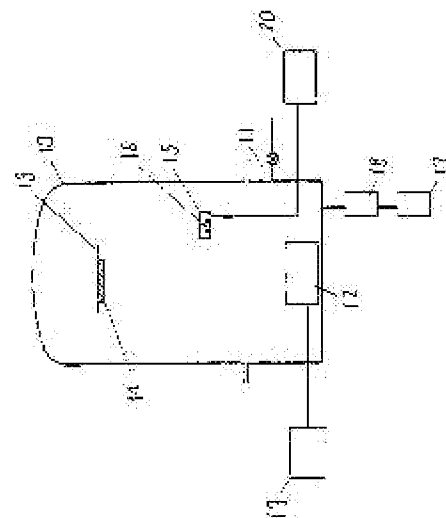
(21)Application number : 62-156841 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 24. 06. 1987 (72)Inventor : YOSHIDA AKIHIKO
NISHINO ATSUSHI
TANAHASHI ICHIRO

(54) POLARIZABLE ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To rigidly contact a metal collecting layer with an active charcoal fiber layer, to reduce a variation in its contact resistance even under a high temperature load test, and to preserve the initial high performance values of capacity and resistance for a long time by presenting a mixture layer of both formed by injecting metal on the surface of active charcoal between the collecting layer and the fiber layer.

CONSTITUTION: A bell-jar 10 is held in advance in high vacuum of 10^{-7} Torr, and argon gas is introduced from a gas inlet hole 11. Aluminum powder 16 introduced into a heating boat 15 is heated and evaporated while active charcoal fiber cloth 14 held on a base 13 is irradiated with an Ar ion beam ionized by an ionizer 12, and a film is formed on the cloth 14 simultaneously upon irradiation of the beam. Since the carbon is impinged by the beam at this time, the deposited and flown aluminum atoms are introduced deeply in constituent carbon atoms (approx. 1000 \AA ;) to form a carbon-aluminum mixture layer, the mixture layer is further generated until the ion beam cannot be introduced, and an aluminum deposited layer is continuously formed.



⑫ 公開特許公報(A)

昭64-1220

⑪ Int. Cl.⁴

H 01 G 9/00
G 02 F 1/17
H 01 M 4/02
4/04

識別記号

3 0 1
1 0 4

庁内整理番号

7924-5E
7204-2H
B-8424-5H
A-8424-5H

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 分極性電極およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-156841

⑯ 出 願 昭62(1987)6月24日

⑰ 発 明 者 吉 田 昭 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者 西 野 敦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者 棚 橋 一 郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
⑰ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

分極性電極およびその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 炭素または活性炭と、この表面の金属と炭素原子との混合層と、この混合層の上の金属層とから構成される分極性電極。
- (2) 炭素または活性炭が、板、シート、繊維、多孔質成型体のいずれかの形状を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の分極性電極。
- (3) 金属がTa, Al, Hf, Zr, Ti, Nb, Si のうちのいずれかひとつ以上から成るものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の分極性電極。
- (4) 混合層が、炭素と金属の化合物層または炭素と金属元素の物理的な混合層のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の分極性電極。
- (5) 炭素の表面を窒素、アルゴンのいずれかの不活性ガスのイオンビーム照射をしながら、Ta,

Ti, Al, Hf, Zr, Siのいずれかの金属を蒸着またはスパッタリングで成膜析出することにより前記炭素表面に前記金属と炭素との混合層、さらにこの混合層の上に引きつづき前記金属層を成膜することを特徴とする分極性電極の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気二重層キャパシタ、二次電池などのエネルギー貯蔵装置や、エレクトロクロミック表示素子の対向電極などに用いられる、分極性電極およびその製造方法に関するものである。

従来の技術

従来、例えば電気二重層キャパシタを例にあげると、これに用いられている分極性電極は第4図に示されるものがある。すなわち、活性炭繊維から成る布100などの表面にアルミニウム金属をプラズマ溶射法により成膜した層101を有するものである。この分極性電極一対とセパレータ102、ケース103、104、ガasketトリング105によりコイン型電気二重層キャパシタが

開発されている。活性炭繊維100およびセバレータ102にはテトラエチルアンモニウムパークロレートのような電解質をプロピレンカーボネートのような溶媒に溶解した電解液が含まれている。ここで金属層111は活性炭繊維から成る布100とケース103, 104との電気的な接触を充分に保つためのものであり、両者の接触抵抗を低くすることによって活性炭繊維表面に蓄積される電気二重層容量を効率的に引出し、かつキャパシタの低内部抵抗を達成する。

発明が解決しようとする問題点

第5図は上に述べた従来の構成の分極性電極を有するキャパシタを、直列2.8V印加、85°Cの条件で保持した時の容量と抵抗の経時変化を示すものである。この図からわかるように、初期の大容量、低抵抗値は、ライフテストの時間とともに変化し、1000hr経過後では容量値は-15%、抵抗値は+300%にまで変化している。このような特性変化の原因としては、第3図に示すように活性炭繊維層110と金属層111との界面に

金属を蒸着またはスパッタリングで成膜析出することによって前記炭素表面に前記金属と炭素との混合層、さらにこの混合層の上にひきつづき前記金属層を成膜することを特徴とする分極性電極の製造方法に関するものである。

作 用

本発明によれば、金属集電層と活性炭繊維層との間に金属が活性炭の表面に注入されて生成した両者の混合層が存在するため、相互の物理的、電気的接触力が強固になり、高温負荷使用においても両層間の接層はほとんど初期状態と変わることなく保たれ、この結果、これを用いた電気二重層キャパシタ、電池、エレクトロクロミック表示素子の高性能が長期にわたって維持される。

実 施 例

本発明の具体的な実施例を述べる前に、本発明の基本的な考え方および炭素、金属混合層の形成法について詳しく述べる。

活性炭繊維表面の電気二重層容量を効率的に集電するために前述のように従来はAlのプラズマ

空隙112が生じたり、金属面に酸化層113が生成したりすることが考えられる。このような空隙や酸化層は、高温、電圧印加の条件下で加速され、この時発生する電解液の微量分解ガスがこの空隙や、金属層111とケース114との間に局在してさらに上記特性の劣化が促進されることもある。

本発明は、このような金属集電層と活性炭繊維層との接触を強固にし、高温負荷テストにおいてもその接触抵抗を変化を極力小さくし、容量、抵抗の初期高性能値を長期にわたって保たんとするものであり、このための分極性電極構成およびその製造法を提供するものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、炭素または活性炭と、この表面の金属と炭素原子との混合層と、この混合層の上の金属層とから構成される分極性電極である。

さらに炭素の表面を窒素、アルゴンのいずれかの不活性ガスのイオンビーム照射を行いながら、Ta, Ti, Al, Hf, Nb, Zr, Si のいずれかの金

溶射、蒸着などの方法によって集電層が形成されていた。この界面の様子を拡大して模式的に表すと第6図のようになり、炭素層120の表面にAl金属層121が物理的に接触して形成されているのみであり、炭素原子122とAl原子123が共存している層は存在せず両者の結合力は、単なるファンデアワールス力のみである。プラズマ溶射法を用いると熔融したAlが炭素繊維の中にくいこみ、いわゆる“アンカー効果”によって他の形成法よりは密着力は強固になるが、接触部をミクロにみると第6図と同じである。これに対し本発明の分極性電極の界面は第1図に示す模式的構成を有する。すなわち、炭素層1とこの層と連続的に存在する炭素、金属混合層2とさらにこの層の上の金属層3とから構成されるもので、混合層2は図からもわかるように例えばアルミニウム原子4と炭素原子5とが混合したものである。この混合層2は形成時の条件によって炭素層1と金属層3との間で炭素原子と金属原子の深さ方向の組成比を任意に制御でき最適な強度が保たれる。

この混合の程度は、物理的に両元素が混合している場合と、いわゆる金属の炭化合物として存在する場合の両方が考えられ、これも製造時の条件に依存する。

次に本発明の分極性電極の製造方法について述べる。第2図は、本発明の分極性電極を形成するための装置の一例を示すものである。ベルジャー10の中を予め 10^{-7} Torrの高真空に保ち、ガス導入孔11からアルゴンガスを導入する。イオン化部12によってイオン化されたArのイオンビームを、基台13に保持された活性炭繊維布14に照射しながら、加熱ポート15に入れられたアルミニウム粉末16を加熱蒸発させイオンビーム照射と同時に炭素繊維布14上に成膜させる。この時炭素はイオンビームでたたかれているために蒸発して飛来したアルミニウム原子は構成炭素原子の奥深く入り込み(約1000Å)炭素-A2混合層ができ、さらにイオンビームが入れなくなるまでこの混合層が生成し引続きA2蒸着層が形成される。この結果、第1図に示したような断面構

を形成する。

それぞれの実施例で得られた分極性電極は直径6mmに打ちぬかれ、第4図に示す構成のキャパシタに組まれる。

比較例1

目付150g/m²のフェノール系活性炭繊維より成る布を直径6mmに打ちぬきキャパシタを組立てる。

比較例2

目付150g/m²のフェノール系活性炭繊維より成る布の表面に厚さ100μmのA2層をプラズマ溶射法で形成し、これを6mm直径に打ちぬきキャパシタを組立てる。

以上の実験により得られたキャパシタの初期およびライフ特性を第1表に掲げる。

成の分極性電極が形成される。17はロータリーポンプ、18は拡散ポンプ、19はイオン発生のための電源と制御部、20は蒸着のための電源と制御部である。この目的のためには例えば日新電機(株)製のIVD装置を用いることができる。

このような装置の他にも炭素に直接A2などのイオンをイオンビーム注入する方法も可能である。

次に本発明の具体的な実施例について述べる。

実施例1

目付150g/m²のフェノール系活性炭繊維より成る布の表面に前述のIVD装置を用いてA2の混合層および単独層を形成する。混合層の厚さは1000Å単独層の厚さは9000Åである。

実施例2

実施例1で得られたものの表面にさらにプラズマ溶射法によってA2層を100μm形成する。

実施例3

実施例1と同じ活性炭繊維布の表面に厚さ1000Åの深さにA2をイオンビーム注入する。この上にさらに100μmのプラズマ溶射A2層

第1表

項目	初期特性		2.8V85℃1000hr後		価
	容量	インピーダンス 1Hz	容量	インピーダンス 1Hz	
実施例1	0.16F	10Ω	0.14F	20Ω	
実施例2	0.16F	8Ω	0.145F	10Ω	
実施例3	0.16F	8Ω	0.145F	10Ω	
1	0.10F	50F	0.03F	500F	キャパシタとして機能しない。
2	0.16F	10Ω	0.13F	30Ω	
本発明			比較例		

発明の効果

以上記載のごとく本発明によれば、炭素と金属層との界面に両者の相互拡散層が存在するため両者の接着力が単なる物理的接合以上のものとなり、界面での両者のはくり、金属層の酸化などが起こりにくくなり、これを用いた電気二重層キャパシタの特性は大巾に改善される。

本実施例では、炭素材料として活性炭繊維についてのみ述べたが、炭素繊維や、板状、ペレット状、膜状、シート状、多孔体などの形状をした炭素、活性炭に対しても同様の効果が得られることは言うまでもない。金属もAl以外の弁作用金属(Ta, Hf, Ti, Nb, Zr)やSiなどを用いてもよい。さらに、キャパシタ以外の分極性電極用途、たとえばLi二次電池、エレクトロクロミック表示素子の対極などについても本発明は有効である。

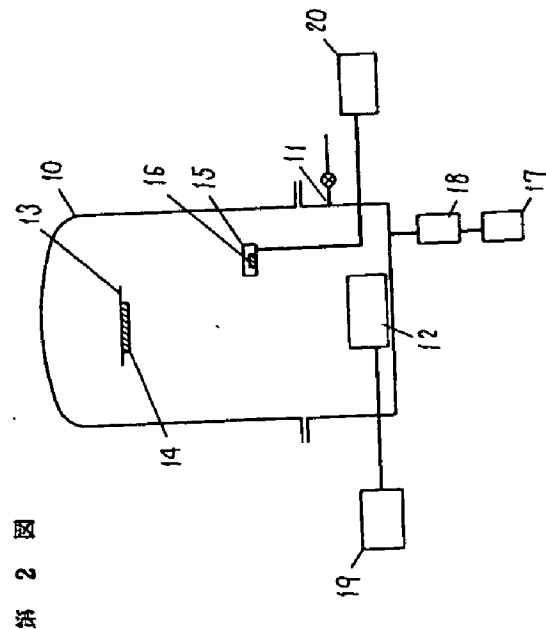
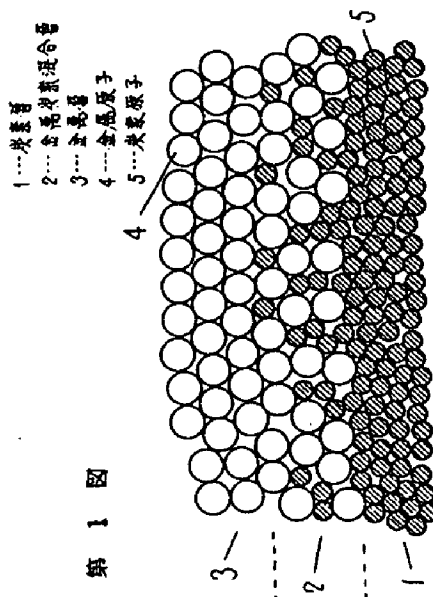
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の分極性電極の断面模式図、第2図は本発明に用いる金属混合層および金属層の製造のための装置の一例を示す図、第3図は従来の

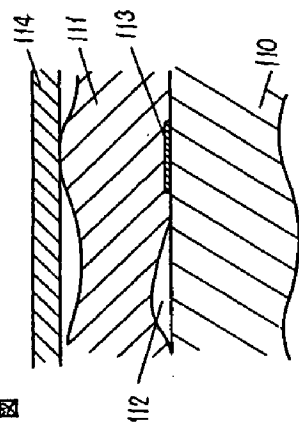
分極性電極の劣化の様子を示す図、第4図は電気二重層キャパシタの断面構成図、第5図は従来の電気二重層キャパシタのライフ特性図、第6図は従来の分極性電極の断面模式図である。

1……炭素層、2……金属炭素混合層、3……金属層、4……金属原子、5……炭素原子。

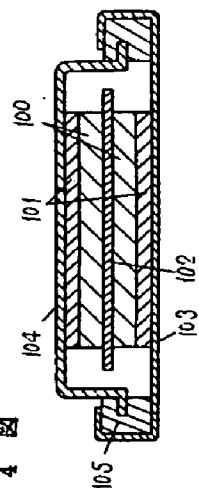
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名



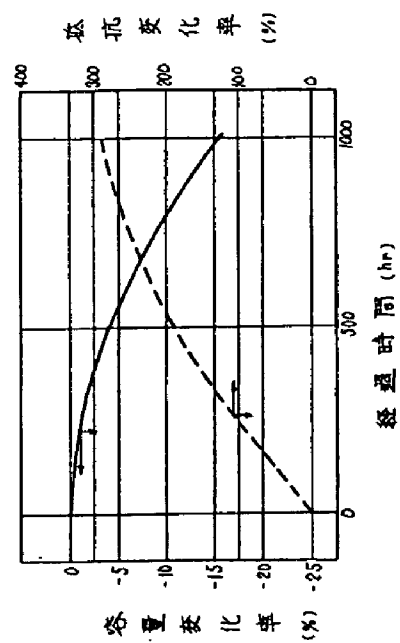
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

